重油燃焼によるアシッド・スマットの発生 とその防止対策

—昭和45年7月17日受理—

電力中央研究所 星 沢 欣 二・小谷田一男

1. ま え が き

わが国では年々増加する電力需要に対処するため、火力重点に電源の開発が行なわれ、火力の設備容量は昭和42年において昭和26年の約10倍の2,760万kWとなり、これらに使用される燃料も年間石炭約2,600万t、重油約1,900万klとなつている。また単機容量も350～600MWと大容量化している。さらに、わが国の石炭資源の関係から重油使用量は今後の火力設備の増大に伴い、ますます増加し、昭和46年約3,500万kl、昭和50年度約5,000万klになるものと考えられている¹⁾。

このように火力発電所において消費される重油量が多く、燃料中のイオウ分も約2%程度となつているため、大気汚染防止対策上、高煙突を採用するようになってきており、200m級の超高煙突が出現している。また、イオウ分1%以下の低イオウ重油を使用したり、イオウ分のないLNGを用いる発電所も出現するようになってきた。しかし、燃料中にイオウ分があれば、燃焼ガス中には数10ppmのSO₃が含まれており、それと、ばいじんなどが凝集して、いわゆるアシッド・スマットが発生し、煙突より発散して、その周辺を汚損する。そのため、わが国の重専火力発電所では、その発散防止に全力をそそぎ、煙道中にアンモニアなどを注入してSO₃を中和して、アシッド・スマット発散を防止したり、さらに一歩進んで、煙道に集塵器を設置して、アシッド・スマットのみでなく、ばいじんも完全に除去する対策をたて、実際に運用している。

本稿はアシッド・スマットの発生とその防止対策について火力発電所を例として解説を試みたものである。

2. 重質油燃焼による排ガス性状

2-1 SO₃と酸露点

2-1-1 ボイラにおけるSO₃の生成

イオウが燃焼すれば、つぎの反応によつて二酸化イオウが生成される。

SO₂はさらに、燃焼ガス中の酸素によつて酸化され無水硫酸となる。

理論的には、十分な時間をかければ、ボイラ排ガスの温度約130°CではSO₂のほとんど全量がSO₃に転化していることになるが、実際に空気予熱器入口あるいは出口で実測してみると、その転化率はきわめて小さく、0.5～9%である。これは、酸素濃度も小さく、また触媒を用いていないので反応速度がきわめて小さいことによるものと考えられる。

実ボイラでのSO₂からSO₃への転化は、火炉で生成するものと煙道で生成するものとがあり、定検直後の煙道がきれいなときは、火炉で生成するものが大部分であるが、煙道（主として過熱器、再熱器部分）が汚れるにつれてSO₃の生成量がふえ、火炉と煙道と

図1 Eco出口O₂とSO₃

図 2 SO_3 と火炎温度との関係

の SO_3 生成量の比率は 1:1 程度になるとされている。

すなわち、 SO_2 から SO_3 への転化量は、燃焼ガスの酸素濃度、火炎温度、過熱器などのよごれ状態によって異なる。

いま、 SO_3 と節炭器 (Eco) 出口 $\text{O}_2\%$ との関係、 SO_3 と火炎温度との関係をみると 図1²⁾、図2³⁾ のようになる。

これらの図から O_2 濃度が高い場合、および火炎温度が高い場合、 SO_3 量は増加する傾向にあることがわかる。

また、同一ボイラでも空気予熱器 (AH) 入口と出口とで SO_3 量が異なるのは、AH で SO_3 のかなりの量が凝縮付着するためである。

2-1-2 酸露点

排ガス中の無水硫酸が共存する水蒸気によって、

図 3 排ガス中の酸素濃度 ($\text{O}_2\%$) と酸露点 図 4 SO_3 と露点の関係

ガス温度がある温度以下になるか、あるいは構造体の表面温度がある温度以下になると液状の硫酸 (H_2SO_4) を生成して構造体表面あるいは排ガス中で凝縮する。この硫酸の凝縮生成される温度が酸露点といわれるもので、酸露点はイオウを含む重油を燃焼した場合、イオウ含有量の大小により差はあるが、およそ $110^\circ\text{C} \sim 160^\circ\text{C}$ である。図3⁴⁾ にボイラ燃料条件と酸露点との関係、図4⁴⁾ に SO_3 と酸露点との関係を示す。図3からわかるように酸露点は Eco 出口の排ガス中の $\text{O}_2\%$ が約 1.5% から低下をはじめ、約 1.0% 以下になると極端に低下をする。また排ガス中の酸素濃度が同一のとき、供試ボイラによって酸露点異なる。これは供試ボイラにおいて燃料中のイオウ分がほぼ同じであつたが、試験時におけるボイラ炉内の火炎温度と、 SO_3 の間には、図2に示したような関係があつたことから、排ガス中の酸素濃度が同一のときでも、供試ボイラによって SO_3 量が異なり、したがつて酸露点も異なる。図4は、図3の供試ボイラIIIにおいて酸露点と SO_3 を同時に測定した結果であり、実線は、排ガス中の水分を10%として SO_3 から求めた P. Müller の式による理論曲線である。

2-2 ばいじん量と、その粒度分布

火力発電所において重質油を燃焼させた場合、燃料の 0.1~0.3% 程度の未燃炭素を含んだばいじんが発生する。このばいじん量は噴射弁の良否、燃料と空気との混合の良否などによって異なるが、Eco 出口 O_2 とばいじん量との関係を図示すると図5⁵⁾ のようになる。図でわかるように過剰空気を理論空気量に近づけ

図 5 重油燃焼によるばいじん量

図 6 ばいじんの粒度分布

るにつれて、ばいじんの発生が多くなる。また、発電所によつてばいじん量は異なっている。なお AH の前後によつて、ばいじん量が異なるが、これは AH にある程度の量のばいじんが付着するためである。

これらのばいじんを煙道より採取し、沈降分析によりその粒度分布を測定すると図 6⁵⁾ のようになる。図からばいじんの重量平均粒径は約 2~3 μ 程度であり、その粒度はバーナ負荷および空気過剰率に影響されることがわかる。また、これらのばいじんを顕微鏡でみると、ところどころ孔のあいている、いわゆるセノスファといわれているものと、油煙のようなものがある。

3. アシッド・スマットの発生状況

3-1 煙道内壁温度

3-1-1 再生型空気予熱器

火力発電所では一般に燃焼用空気を予熱するために再生型空気予熱器（コングストローム型）を設置して

図 7 空気予熱器内部温度の計算結果

型式	A	B	C	D	E	F
厚さ	銅板 (1.6 mm) ガナイト (5.0 mm)	銅板 (1.6 mm) ガナイト (5.0 mm) 銅板 (3 mm) F50S (0.5 mm)	薄板 (1 mm) ガラスウール板 (5.0 mm) 銅板 (1.6 mm) 鉛ホモゲン (4 mm)	銅板 (1.6 mm) 空気層 (5.0 mm) 銅板 (3 mm) F50S (0.5 mm)	銅板 (1.6 mm) モルタル (5.0 mm) 銅板 (3 mm) F50S (0.5 mm)	コンクリート (42.0 mm) 空気層 (5.0 mm) レンガ (16.0 mm)

図 8 煙突の保温例

表 1 煙突内壁温度の試算

型 式	A	B	C	D	E	F
排ガス温度 130°C	121.5	121.6	126.0	117.2	110.8	125.2
// 140°C	130.9	131.0	135.6	126.1	119.4	134.8

いるが、そのエレメントの温度はかなり複雑な温度変化をしている。この空気予熱器内の温度変化の一例を計算によつて求めると図 7⁹⁾ のようになる。ここで排ガスの予熱器入口温度は 360°C、予熱空気の入口温度は 30°C とした。これよりガス流れ方向の長さの 1/4 程度は 150°C 以下であることがわかる。なお最近の蒸気式空気予熱器によつて入口空気温度を 70°C 程度にあげてから再生型空気予熱器に入れるようになっていたがその型式のものでも、エレメントの長さ約 1/5 程度は 140°C 以下である。

3-1-2 煙突および煙道内壁温度

前述したように排ガスの温度が酸露点より高くとも煙道の内壁温度が酸露点より低くければ、その面に接した硫酸蒸気は凝縮して液状の硫酸となる。したがって煙突あるいは煙道の内壁温度がどの程度になっているかが問題となるが、これは、保温の施工状況によつて異なっている。

いま、図 8⁹⁾ に示した煙突の施工例について内壁温度を試算してみると、表 1⁹⁾ のようになる。ここで、煙突高さは 100m、発電出力は 250MW 級のものとし、外気温度は 10°C、保温層の厚さは各型式とも 50 mm とした。

表 1 より内壁温度が排ガス温度とあまり差がない値を示したのは、ガラスウールを保温材とした型式 C のものである。また、排ガス温度との差が大きく、内壁温度が一番低い値を示したのは、モルタルを保温材とした型式 E のものであり、これはモルタルの熱伝導率が大きいためである。このように保温層の材質によつて保温効果が異なっている。

なお、1/2 負荷程度で運転した場合には煙突内壁温度は、同表の値より 3~5°C 程度低い値である。

図 9 煙突入口排ガス温度分布

また、AH 出口から煙突入口までの煙道は一般に外部保温になっており、その内壁温度は排ガス温度より約 3°C 程度低い。

3-1-3 排ガス温度

ユングストローム型空気予熱器は蓄熱体が回転式になっているので、一部排ガスに空気が混入する。そのため、AH 出口直後のガスは空気と十分拡散混合しないため、煙道内に温度分布を生ずる。図 9⁹⁾ に AH から煙道径の約 7 倍はなれた位置において測定した温度分布の一例を示す。これより平均温度より約 ±3°C 程度の変化があることがわかる。これが AH にもつと近いところであれば、約 ±10°C 程度の温度変化をもっている。

また、排ガス温度は一般に AH 出口で 130~140°C 程度になるように運転しているが、AH 出口から煙突頂部までの温度降下はあまりなく、保温効果のあまりよくない煙突でも、全負荷時 3~5°C 程度、1/2 負荷においては 6~9°C 程度である。

3-2 アシッド・スマットの生成場所

アシッド・スマット生成の 3 要素は、排ガス中のばいじん、硫酸分（酸露点）および排ガス温度であるといわれているが、実際には、これに煙道および煙突の内壁温度と、その壁面におけるばいじんの付着（堆積）状態が影響すると考えられる。すなわち、アシッド・スマットの煙突からの発散としては、つぎの二つのことが考えられる。

(1) 煙道および煙突内壁面に堆積したばいじんが排ガス中の硫酸が凝縮して、排ガス中に剝離して、煙突より発散する。

(2) 排ガス温度が酸露点以下になった排ガス中で、微細なばいじんの粒子が、アシッド・スマットの核に衝突して成長し、その粒径が増大する。

しかし、小谷田ら⁷⁾は(2)について試算し、煙道から煙突頂部に到るまでには、あまり大きくは成長せずアシッド・スマットを考える上には(1)のことのみに考慮すればよいといっている。このことは、実ボイラの煙道壁面の温度条件を模擬したばいじんの付着実験を行なった写真 1⁷⁾からも明らかである。写真からばいじんが付着し、ある一定量付着後からはく離をはじめ、しだいはく離していく様相が明らかとなる。

したがって、アシッド・スマットの生成場所は、煙道内壁温度が酸露点以下である場所すなわち、AH 低温部、保温の悪い煙突内壁に多く発生するものと考えられる。

3-3 アシッド・スマット量

付 着 時 間 5 分

付 着 時 間 120 分

付 着 時 間 10 分

付 着 時 間 350 分

付 着 時 間 30 分

付 着 断 面

写真 1 実ボイラ煙道壁面の温度条件を模擬したばいじん付着状態

煙道中のアシッドスマット量を実測する場合、筆者らは、金網を用いて試料を採取し、算出したが、これはダストチューブあるいはろ布でアシッド・スマットを採取すると、 $2 \sim 3 \mu$ 以下のばいじんまでも採取してしまうからである。しかし、金網を用いる場合はそのメッシュが問題となるが、一応ここでは 125μ 以上のばいじんと硫酸の凝集体をアシッド・スマットと呼称し、それに見合う金網を用いて実測結果を整理し

た。

(1) アシッド・スマット量とばいじん量

アシッド・スマットを構成するばいじんがアシッド・スマット量にどのように影響するかをみるため、ばいじん量と煙突頂部のアシッド・スマット量との相関をとると図10⁷⁾ のようになる。ここではばいじん量は、Eco 出口 $O_2\%$ 、 $2 \sim 4\%$ のときの AH を通過した後の煙突入口のものを採った。

図 10 ばいじん量とスマット量

ボイラを Eco 出口 O_2 , 2% 以下で運転すると, ばいじんは急増し, スマットは減少するが, O_2 , 2% 以上では AH 出口ばいじん量は, ほぼ一定にもかかわらずアシッド・スマット量だけが增加する。これは排ガスの他の性状の変化によつてスマット量が大きく影響されていることを示している。

(2) アシッド・スマット量と酸露点

図11⁷⁾に酸露点と煙突出口のアシッド・スマット量との関係を示す。ここで, スマット量はボイラ全負荷時で Eco 出口 O_2 2.6% (煙突入口 O_2 6%) のときものを基準として示した。図でわかるように酸露点が低下すれば, スマット量は減少する。いいかえれば,

S_1 ; 各露点のスマット量
 S ; 全負荷時で露点=132°C (煙突入口 $O_2=6\%$) のスマット量

図 11 酸露点とスマット量

SO_3 量が減少すれば, スマット量が減る。また, 同じ酸露点であっても負荷が 1/2 になると, 煙突より排出されるスマット量も減少することがわかる。

S_1 ; 各 $O_2\%$ スマット量
 S ; $O_2=6\%$ 時煙突出口スマット量

図 12 O_2 とスマット量

(3) $O_2\%$ とアシッド・スマット量

前項で酸露点とスマット量との関係を示したが, 酸露点は空気過剰率によつて影響されるので, 全負荷時における $O_2\%$ とスマット量との関係を見ると図12⁷⁾のようになる。ここで, $O_2\%$ は煙突入口のものを横軸にとつて整理した。図から $O_2\%$ を低くして燃焼させれば, スマット量は減少することがわかる。また, 煙突入口のスマット量は煙突出口の 1/3 程度であり, スマットは煙突において大部分生成されることがわか

S_1 ; 各負荷のスマット量
 S ; $O_2=6\%$ の全負荷時スマット量

図 13 負荷とスマット量

る。
 (4) 負荷とアシッド・スマット量

同一 $O_2\%$ 時における各種負荷とスマット量との関係を図13⁷⁾に示す。図でわかるように、ボイラ負荷が変化すれば、大幅にスマット量が変化し、スマット量

G_0 ；全負荷 $O_2=2.6\%$ 時煙突出口
スマット量

G ；各時刻におけるスマット量

図 14 負荷上昇時のスマット量

は1/2負荷では全負荷時の10～20%程度となる。また同図からも煙突出口と入口とはスマット量が大きく異なっていることがわかる。

(5) 負荷上昇時のスマット量

火力発電所では、しばしば夜間1/2負荷程度で運転し昼間だけ全負荷で運転するような運用をすることがある。そのとき、スマットがどのような発生状況を呈するかをしらべてみると、図14⁷⁾のようになる。図から負荷上昇時には定常運転時の2倍程度の量が発生することがわかる。これは、1/2負荷時のガス流速の遅いときに壁に厚く付着していたスマットが、ガス流速の増大に伴い剝離してゆくためである。そして定常負荷になると壁には一定厚さのスマットが付着し、そこから一定量のものだけが離脱してゆくものと考えられる。

3-4 アシッド・スマットの粒度とその性状

前節では、アシッド・スマットの粒度 125μ 以上のものについて議論したが、本節ではアシッド・スマットの粒度構成がどうなっているかについて述べる。

重専ボイラの排ガス中のばいじん構成粒子の粒度は前にも述べたように重量平均径で $2\sim 3\mu$ と非常に細かく、そのほとんどすべてが 50μ 以下で、その中 5μ 以下は約90%程度を占めている。したがってアシッド・スマットはその粒径以上のものということになり、実際に 50μ 以上数 $10mm$ まで分布している。

数種類の金網を用いてアシッド・スマットを採取し、そのスマット量を算出し、図15⁷⁾に示す。ここで 125μ

S_i ；各粒度スマット量

S ； 25μ スマット量

図 15 煙突出口スマットの粒度分布

S_i ；各粒度におけるスマット量

S ； 125μ スマット量

図 16 煙突入口スマットの粒度分布

以上の粒径におけるスマット量を1として表示した。

図16⁷⁾は煙突入口における粒度別のスマット量を示した。この図から燃焼空気を理論量に近づけるにしたがつて粒度の影響がなくなっていくことがわかる。

表 2 煙突出口スマットの性状

供試ボイラ	Eco 出口 O_2 (%)	イオウ分 (%)	不溶解分 (%)	その他 %
I (全負荷)	3.5	43.3	33.2	23.5
	1.5	42.2	—	—
	1.0	24.7	54.3	21.0
	2.0	31.1	35.7	33.2
II (全負荷)	0.6	12.91	—	—
	1.3	35.36	—	—
III (全負荷)	0.8	4.45	—	—
	1.3	16.75	—	—

表2⁷⁾にアシッド・スマットの性状を示す。表からスマット中の遊離硫酸分はボイラの運転条件によつて異なるが10～45%である。また遊離硫酸分の多いものほど、大きい塊りになる率が多い。

3-5 アシッド・スマットの発散

AH, 煙道煙突で生成されたアシッド・スマットは煙突から排ガスとともに発散されるが、塊状で重量が大きいので、煙突の周辺に落下する。

図17 降下スマット量捕集例

煙突の周辺に捕集箱をおいて、発散したスマット量を測定した結果を図17⁷⁾に示す。図でわかるように大部分のスマットは煙突から100m周辺までに落下してしまい、500m以上には、ほとんど飛散しない。

また、煙突から飛び出したスマットが、その大きさによつて、どこまで飛散するかを沈降速度を考慮して算出すると、図18⁷⁾のようになる。図でわかるように

図 18 スマット粒径と飛散距離

0.5mm 程度以上の粒径のものであれば、煙突から500m以内に落下することがわかる。火力発電所の敷地は、煙突から500~1,000m程度の広さをもっているため、外部にはほとんど影響をおよぼさない。

4. アシッド・スマット発生防止対策

4-1 低過剰空気率運転による方法

前述したように、アシッド・スマット発生に大きく影響しているのは、 SO_3 量(酸露点)であるので、

アシッド・スマットの生成を少なくするための対策としては、ボイラの運転方法の面からみると、低過剰空気率運転がもつとも効果的で、かつ実用的であることが判明し、広く用いられている。火力発電所では、黒煙が発生しない範囲で低過剰空気率運転(Eco 出口 O_2 %, 0.8~1.2%)を行ない、できるだけ SO_3 の発生を防止している。しかし、この程度の O_2 %では、 SO_3 は5~10ppmあるので、さらに SO_3 中和用添加剤を併用して、アシッド・スマットの発生を防止している。

4-2 添加剤による方法

SO_3 を中和させるための添加剤としては、燃料油中に添加するものと、煙道排ガスに添加するものがある。燃料油中に添加するものは、主に粉末、液体で、その添加剤の種類は数多く市販されているが、その効果は明確でないものが多い。現在実用的に用いられているものの例としては、水酸化マグネシウムスラリーがある。

煙道排ガス中に注入する添加剤は主に気体を用いられ、最近の発電用専ボイラでは、大部分アンモニア注入を行なっている。

アンモニアと SO_3 との反応は200°C以上では NH_4HSO_4 となり、これが壁あるいは伝熱面に着着し、閉塞を生ずる可能性があるため、一般にアンモニアは200°C以下の煙道排ガス中に注入している。アンモニア注入の特徴としては、煙道ガス中に急速に拡散し、気相間の反応のため、 SO_3 との反応が非常に速く、ロスも少ない。

図 19 NH_3 注入率と SO_3

図19⁷⁾にアンモニア注入率と SO_3 との関係を、図20⁷⁾にアンモニア注入率と酸露点との関係を示す。ここでアンモニア注入率は燃料に対する重量比で示している。

図でわかるようにアンモニアを煙道ガス中に0.04%注入すれば SO_3 は激減し、酸露点は水露点に近くなる。

図 20 NH_3 注入率と酸露点 図 21 NH_3 注入率とスマット量

図21⁷⁾ にアンモニア注入率とスマット量との関係を示す。また、図22⁷⁾ にアンモニア注入によるスマットの粒度の影響を示す。これらの図から、アンモニアを注入すれば、 SO_3 が中和され、ばいじんが凝集しにくくなり、そのため粒度も細かく、スマット量も減少することがわかる。

なお、最近では、火力発電所では環境保全の見地から、重専ボイラに集塵装置を設置し、アンモニア注入、低空気過剰率運転とを併用して、アシッド・スマットのみでなく、ばいじんまでも除去しており、アシッド・スマット対策はほぼ完成したものと考えられる。

5. む す び

以上、発電用重専ボイラを例にとり、アシッド・スマットの生成要因、その発生場所、発散距離およびその発生防止対策について述べたが、公害防止の立場か

図 22 NH_3 注入率と粒度

ら防止対策が先行し、アシッド・スマットの生成機構については、ほとんど解明されておらず、より経済的な防止対策をたてるにはどうしたらよいかは、今後の研究に待つところ大である。

文 献

- 1) 電事連統計委員会編，電気事業便覧，昭和42年度版
 - 2) 鈴木，電力中央研究所，技研報告 69043
 - 3) 同上 同上 69092
 - 4) 星沢，小谷田，同上 67043
 - 5) 飯田，星沢他，同上 67045
 - 6) 星沢，松尾他，同上 69108
 - 7) 小谷田他，同上
- 電力中央研究所，排ガス対策研究委員会，排ガス対策研究委員会報告書（1967.11）

Formation and their Prevention of Acid Smuts at Oil-Fired Boiler

by Kinji Hoshizawa, Kazuo Koyata

(Central Research Institute of Electric Power Industry)

SYNOPSIS:—This report describes the formation and their prevention of acid smuts at oil-fired industrial boilers. Results obtained from the field tests were as follows.

- 1) The acid smuts were mainly formed in the stack and falled out within the limits of 400m from the stack in conditions of light wind.
 - 2) Full load condition and load up period were critical from the point of view of smuts emission, which increased with increasing excess air.
 - 3) Three methods of prevention against acid smuts emission tried were.
 - a) to retain minimum excess oxygen under 1.0 percent in order, to decrease the acid dew point below flue gas temperatures.
 - b) to neutralize SO_3 by mean of NH_3 injection of over 0.04 percent by weight of fuel oil.
 - c) most steam -power plants in Japan have been operated eliminating completely not only acid smuts but dust in flue gas.
-